

4P007

## Methyl trimethyl acetate のマイクロ波分光

(上智大学 理工) ○多治見雄暉、野村梨絵、石川敦士、久世信彦

### Rotational spectrum of methyl trimethyl acetate

(Sophia Univ) Yuki Tajimi, Rie Nomura, Atsushi Ishikawa,  
Nobuhiko Kuze

#### 【背景】

Methyl trifluoroacetate (MTFA, Fig. 1)についてこれまでマイクロ波分光<sup>1)</sup>と気体電子回折<sup>2)</sup>の報告例があるが最近我々は気体電子回折によりこの分子のCF<sub>3</sub>基の内部回転ポテンシャルを決定した<sup>3)</sup>。本研究はメトキシカルボニル化合物 RCOOCH<sub>3</sub>に着目し、置換基 R を変

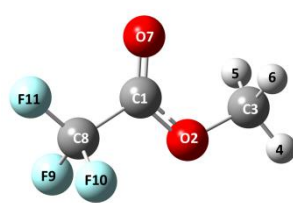


Fig. 1 MTFA

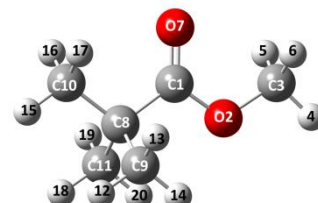


Fig. 2 MTMA(anti型)

化させることで分子構造にどのような影響を与えるのかを検討することを目的とした。Methyl trimethylacetate (MTMA, Fig. 2) は置換基 R を tert-ブチル基にした立体障害の大きい分子であり、これまでマイクロ波分光の報告例はない。そこで、量子化学計算によって算出された回転定数を参考に、マイクロ波分光による実験手法を用いて MTMA 分子の振動基底状態の回転スペクトルの帰属を行うことを目的とする。また、その結果と気体電子回折によって得られた結果から、CH<sub>3</sub>基、tert-ブチル基の内部回転障壁による分子構造への影響について調べることを目的とした。

#### 【実験】

市販の MTMA を脱ガスして実験に使用した。マイクロ波スペクトルの測定は、100 kHz 矩形波 Stark 変調型マイクロ波分光器を用いた。剛体近似の予測計算で得た遷移周波数を参考にし、26000~60000 MHz の範囲において室温下でマイクロ波スペクトルを観測した。実験条件の最適化を行い、Stark 電圧 100 V、試料圧 10–20 Pa、PSD の Time Constant を 3 ms、Sensitivity を 100 mV の設定でスペクトルの測定を行った。

### 【量子化学計算】

ab initio 計算は Gaussian09 を使い、MP2/6-311++G(d,p)、B3LYP/6-311++G(d,p)、MP2/cc-pVTZ レベルで *anti* 型( $\alpha=180^\circ$ , Fig. 2)と *syn* 型( $\alpha=0^\circ$ )について安定配座の構造最適化を行なった。また二面角  $\alpha$  (C3O2C1C8)、 $\phi$  (O7C1C8X, X = F,C)、 $\tau$  (C1O2C3H4)に関するポテンシャルエネルギー曲線を作成し、それぞれのねじれ振動のポテンシャル障壁を求めた。

### 【結果と考察】

量子化学計算から得られた MTFA と MTMA の置換基 R に関する内部回転ポテンシャル曲線を Fig. 3 に示す。また C<sub>9</sub>、C<sub>10</sub>、C<sub>3</sub> における CH<sub>3</sub> 基の内部回転障壁の値はそれぞれ 15.41 kJ/mol、15.07 kJ/mol、5.07 kJ/mol と求められた。計算結果より *anti* 型が *syn* 型より安定であり、この配座を想定して回転スペクトルの探索を行った。量子化学計算結果からは *anti* 型の回転定数 A、B、C はそれぞれ 3180.73 MHz、1521.03 MHz、1336.97 MHz と求められた。実際にマイクロ波分光を用いて測定した結果  $J=11\leftarrow 10$ 、 $12\leftarrow 11$ 、 $13\leftarrow 12$ 、における振動基底状態及び振動励起状態と考えられるマイクロ波スペクトルの吸収線を得た。得られたスペクトルの一部 ( $J=13\leftarrow 12$ ) を Fig. 4 に示す。吸収線の出現パターンから *a*-type ではなく *b*-type を観測したと予測されたため、量子化学計算を用いて MTMA の *b*-type の Q-branch の予測吸収スペクトルを求めた。これらの情報から再度実験を行い、現在吸収スペクトル線の再現性をとることと、吸収線の帰属を試みている。

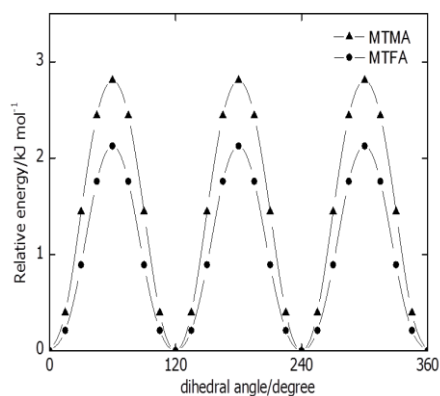


Fig. 3  $\phi$  における内部回転ポテンシャル (R = CF<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

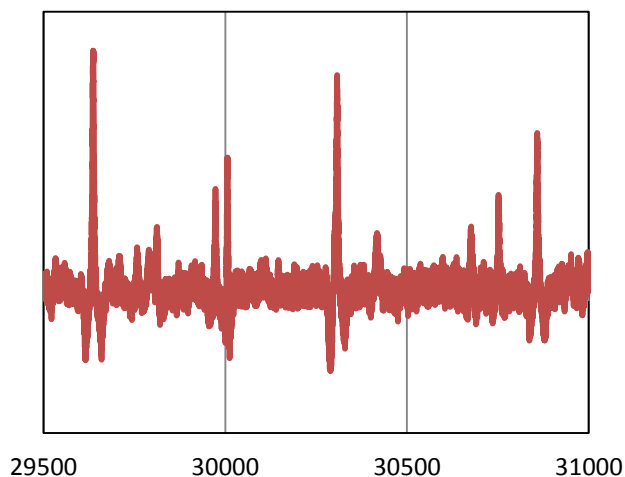


Fig. 4 Methyl trimethyl acetate のマイクロ波スペクトル

- 1) G. I. L. Jones, T. D. Summers and N. L. Owen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **70**, 100-112 (1973).
- 2) M. E. D. Lestard, M. E. Tuttolomondo, E. L. Varetti, D. A. Wann, H. E. Robertson, D. H. Rankin, and A. B. Altabef, *Journal of Raman Spectroscopy*, **40**, 2053-2062 (2009).
- 3) N. Kuze, A. Ishikawa, M. Kono, T. Kobayashi, N. Fuchisawa, T. Tsuji, and H. Takeuchi, *J. Phys. Chem. A*, **119** (9), 1774-1786 (2015).